

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. August 2003 (07.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/063920 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61L 9/012**,
9/014, 9/04, B01D 53/02, A61L 9/16

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/00641**

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Januar 2003 (23.01.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102 03 339.0 29. Januar 2002 (29.01.2002) DE
102 11 165.0 14. März 2002 (14.03.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **AIR & D- Sarl** [FR/FR]; 12, chemin de la Fischhutte, F-67190 Rosheim (FR).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **WUEST, Robert** [FR/FR]; 12, chemin de la Fischhutte, F-67190 Rosheim (FR).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Anwalt: **GRUSSDORF, Jürgen**; Zellentin & Partner, Rubensstrasse 30, 67061 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: REMOVAL OR REDUCTION OF MALODOROUS SUBSTANCES IN THE AIR

(54) Bezeichnung: ENTFERNEN BZW. REDUZIEREN VON ÜBELRIECHENDEN SUBSTANZEN IN DER LUFT

(57) Abstract: The invention relates to the use of a cross-linked polymer comprising hydrophilic groups, said polymer being combined with a liquid to form an open-cell sponge structure, for removing or reducing malodorous substances in the air. In a preferred form of embodiment, active agents are introduced into the spongy mass, and are slowly and constantly released into the air, reacting with the malodorous substances and thus reducing or removing the same or masking the smell thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung eines vernetzten, hydrophile Gruppen aufweisenden Polymeren, welches mit einer Flüssigkeit zusammen eine offenzellige Schwammstruktur bildet, zum Entfernen bzw. Reduzieren von übelriechenden Substanzen in der Luft. Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, in die schwammartige Masse aktive Agentien einzubringen, die langsam und gleichmässig an die Luft abgegeben werden und mit den übelriechenden Substanzen reagieren und sie dadurch reduzieren bzw. entfernen oder ihren Geruch überdecken.



WO 03/063920 A1

Entfernen bzw. Reduzieren von übelriechenden Substanzen in der Luft

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Adsorbens, welches eine offenzellige Schwammstruktur aufweist, zum Entfernen bzw. Reduzieren von übelriechenden Substanzen in der Luft.

Zum Entfernen bzw. Reduzieren von übelriechenden Substanzen in der Luft durch Gaswäsche werden in der Praxis verschiedenartige Methoden angewandt. Einige davon nutzen die Fähigkeit von Festsubstanzen mit großer Oberfläche, gasförmige Substanzen zu adsorbieren und damit über einen längeren Zeitraum hinweg zu binden. So werden z. B. mineralische Trägermaterialien, Papiervliese und Aktivkohle als Filtereinsätze zum Entfernen von flüchtigen Verunreinigungen aus Luft- und Abluftströmen verwendet.

Ein anderes Prinzip besteht darin, dass man Pulver, saugfähige Papiere, aufnahmefähige Polymere oder hochporöse Tongranulate mit aktiven Agentien, die mit übelriechenden Substanzen reagieren oder diese maskieren können, imprägniert. Sie geben diese aktiven Agentien langsam wieder ab und können dadurch ihre Wirkung entfalten, wenn sie von verunreinigter Luft durch- oder überströmt werden.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein einfach herstellbares, hochwirksames Adsorbens bereitzustellen, welches in der Lage ist, sowohl übelriechende Substanzen direkt zu binden als auch aktive Agentien zu adsorbieren und desorbieren, die mit den übelriechenden Substanzen in der Luft reagieren bzw. diese maskieren können.

Diese Aufgabe wird durch die Verwendung eines vernetzten, hydrophile Gruppen enthaltenden Polymeren gelöst, welches mit einer Flüssigkeit angequollen ist und mit dieser zusammen eine offenzellige Schwammstruktur ausbildet, zum Entfernen bzw. Reduzieren von übelriechenden Substanzen in der Luft.

Geeignete vernetzte Polymere sind z. B. vernetzte (Meth-)Acrylat-Polymere und insbesondere vernetzte maleinisierte bzw. epoxidierte Polymere.

Bevorzugte vernetzte (Meth-)Acrylat-Polymere werden hergestellt durch Copolymerisation von monofunktionellen (Meth-)Acrylat-Monomeren mit einem Molekulargewicht von 50 bis 900 und polyfunktionellen (Meth-)Acrylat-Monomeren mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 oder 3 polymerisierbaren Doppelbindungen als Vernetzer, wobei das Molverhältnis mono- zu polyfunktionellen Monomeren vorzugsweise 20 : 1 bis 1 : 1, insbesondere 8 : 1 bis 1 : 1 beträgt. Es ist wesentlich, dass das vernetzte Polymere hydrophile Gruppen, enthält, beispielsweise HO-, -CH₂-CH₂-O-, H₂N-, -COO- oder CONH- Gruppen. Derartige vernetzte Polymere sind z. B. in WO 97/21 097 beschrieben, wo sie als Trägermaterialien für kosmetische und dermatologische Agentien verwendet werden.

Geeignete monofunktionelle Monomere sind z. B. Hydroxyethylacrylat, Acrylamid, Glycerinmonoethylacrylat, Poly(propylenoxid)(ethylenoxid)monomethylacrylat (50 POEP 800 B Blemmer), Polyethylenoxiddetrahydrofuran- monomethacrylat (700 PEP 350 B Blemmer), beide von Nippon Oil and Fats.

Geeignete polyfunktionelle Monomere sind Polyethylenglykol- 400- dimethacrylat von Röhm GmbH, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat und N,N'-Methylenbisacrylamid von Biorad. Die Herstellung der vernetzten (Meth-) Acrylat- Polymeren erfolgt durch Copolymerisation der Monomeren, wobei die Polymerisation durch Zugabe eines radikalischen Initiators, z. B. Wasserstoffperoxid, und Energiezufuhr, z. B. durch Bestrahlen mit UV-Licht oder durch Erhitzen ausgelöst werden kann.

Die Polymerisation kann in Gegenwart von festen Adsorptionshilfsmitteln, z. B. von Silicagel, Zinkoxid oder Silikaten durchgeführt werden, und insbesondere in Gegenwart von quellend wirkenden Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkoholen, Glyko-

len, Paraffinöl, Polyalkylenoxiden sowie vorzugsweise von flüssigen aktiven Agentien, wobei eine schwammartige, offeneporige Masse entsteht.

Eine andere bevorzugte Polymerklasse sind vernetzte Umsetzungsprodukte eines hydrophile Gruppen tragenden Polymeren mit einem Vernetzer. Geeignete hydrophile Gruppen tragende Polymere sind maleinisierte oder epoxidierte Polymere, z. B. Umsetzungsprodukte von Polydienen mit einem Molekulargewicht zwischen 400 und 10 000, beispielsweise Polybutadien, Polydecadien und ungesättigte Fettsäuren, wie Soyabohnenöl, mit Maleinsäureanhydrid, ferner Copolymere von Olefinen, wie Ethylen, mit Maleinsäureanhydrid, sowie epoxidiertes Polybutadien. Auch Kohlehydrate, wie vernetzte Fructose und Stärke, können als Polymer eingesetzt werden. Bevorzugte Vernetzer sind Polyamine mit 2 oder 3 Aminogruppen, insbesondere Polyoxyalkylenpolyamine, wie Polyoxypropylendiamin und Polyoxypropylentriamin. Neben Polyaminen können auch Harnstoff, Polyethylenimin, Epichlorhydrin, Triethylenglykol, sowie Zinkoxid, Zinkacetat und Calciumhydroxid als Vernetzer wirken, wobei letztere wahrscheinlich mit zwei Maleinsäureanhydrid-Gruppen einen stabilen Komplex bilden. Die Herstellung der bevorzugten vernetzten, hydrophile Gruppen tragenden Polymeren erfolgt durch Kondensation des maleinisierten bzw. epoxidierten Polymeren mit dem Polyamin, vorzugsweise in alkoholischer Lösung, insbesondere in Dipropylenglykol, bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise zwischen 40° und 60° C. Auch hier ist das bevorzugte Molverhältnis Polymer zu Vernetzer 20 : 1 bis 1 : 1, insbesondere 8 : 1 bis 1 : 1. Bei einem niedrigen Molverhältnis nahe 1 : 1 erhält man eine starke Vernetzung, was relativ zähe und kompakte schwammartige Massen ergibt. Die Kondensation wird in Gegenwart von Zusatzstoffen, wie quellend wirkenden und oberflächenaktiven Flüssigkeiten, insbesondere von aktiven Agentien durchgeführt. Als hydrophile Gruppen wirken insbesondere die von den Polyoxyalkylenpolyaminen stammenden $-CRH-O-$ Gruppen, daneben die Maleinsäureanhydrid- und Carboxyl-Gruppen bzw. die $-NR-CO-$ Gruppen des vernetzten maleinisierten Polyme-

ren, sowie die Epoxidgruppen bzw. -COH-CNR- Gruppen des vernetzten epoxidierten Polymeren.

In beiden Fällen bildet das vernetzte Polymere zusammen mit den oberflächenaktiven Flüssigkeiten eine offenzellige Schwammstruktur, die in der Lage ist, weitere Flüssigkeiten und insbesondere Gase zu adsorbieren. Sie kann dabei mehr als das Vierfache, in manchen Fällen sogar mehr als das Zehnfache ihres Gewichts an flüchtigen Fremdsubstanzen aufnehmen. Das vernetzte Polymere weist ein räumliches Netzwerk mit Poren auf, in dem die flüchtigen Fremdsubstanzen aufgesaugt und adsorbiert werden, so dass das Polymere wie ein Schwamm anquillt. Im angequollenen Zustand besteht das dreidimensionale Netzwerk aus Elementarzellen, die im Mittel ein Volumen von 1 bis 1000 nm³, vorzugsweise von 3 bis 200 nm³ aufweisen.

Die erfindungsgemäßen vernetzten Polymeren werden direkt oder indirekt zum Entfernen bzw. Reduzieren von übelriechenden Substanzen in der Luft, z. B. von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Chlor, Phenolen, organischen Amino-, Schwefel- und Halogenverbindungen, sowie von flüchtigen Kohlenwasserstoffen verwandt.

Bei einer ersten Ausführungsform der Erfindung wird das vernetzte Polymere direkt zum Adsorbieren und damit zum Entfernen der übelriechenden Substanzen aus der Luft eingesetzt. Dabei sollte das Polymere schon mit einer Flüssigkeit zu der schwammartigen Masse angequollen sein, z. B. mit Wasser, Paraffinöl, einem Alkohol, einem Glykol oder einem oberflächenaktiven Mittel, z. B. einem Polyalkylenglykol, vorzugsweise Dipropylenglykol in Mengen von 5 bis 1000 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 500 Gew.-%, bezogen auf das Polymere. Günstig ist auch der Zusatz von fein verteilten Feststoffen, die die Adsorption unterstützen, z. B. von Silicagel, Zinkoxid oder Silikaten in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, sowie von Zucker und/oder organischen Bromverbindungen als Flammenschutzmittel.

Bevorzugt ist auch der Zusatz von Feststoffen oder Flüssigkeiten in Mengen von 2 bis 400 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, die in der Lage sind, mit übelriechenden Substanzen zu reagieren und sie damit chemisch zu binden, z. B. von Ascorbinsäure, Gallussäure, Zinkgluconat, Calciumlactat, Benzylsalicylat, cis- 3- Hexensalicylat, Butylhydroxytoluol und Tocopherol.

Die genannten Feststoffe und Flüssigkeiten können entweder bereits bei der Herstellung der Polymeren zugesetzt werden oder anschließend mit diesen vermischt werden.

Zum Entfernen der übelriechenden Substanzen aus der Luft kann man diese, z. B. in einem Abluftrohr oder einem Kamin, über eine Polymerschicht oder über Polymerpartikel streichen lassen. Aufgrund ihrer schwammartigen Struktur können sie auch direkt als Filter wirken. Es ist auch möglich, die Polymeren als Emulsion in einer Flüssigkeit verteilt in Form feiner Tröpfchen mit einem Durchmesser von 0,5 bis 500 µm auf eine Oberfläche sprühen, an der die verunreinigte Luft vorbeiströmt.

Die vernetzten Polymeren wirken aufgrund ihrer netzartigen Struktur wie ein Schwamm, der die übelriechenden Substanzen aufsaugt und bindet. Nach einer gewissen Zeit, deren Dauer durch einfache Versuche ermittelt werden kann, sind die Polymeren gesättigt; sie können dann z. B. in einem Säurebad regeneriert werden.

Bei einer zweiten, bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das vernetzte Polymere mit einem aktiven Agens beladen und bildet mit diesem eine schwammartige Masse. Das aktive Agens wird daraus langsam und gleichmäßig freigesetzt und kann dann mit den übelriechenden Substanzen reagieren, diese reduzieren bzw. maskieren.

Die aktiven Agentien sind meist flüssige Aldehyde, Alkohole, Ketone, Terpene oder Ester, die mit den übelriechenden Substanzen reagieren können oder als Parfüme üble Gerüche überdecken und maskieren. Beispiele für geeignete Flüssigkeiten sind Vanillin, Eugenol, Thymol, Geraniol, Citronellol, Eucalyptol, Jasmonal H, Linanol, Menthol, Cumarin, Citral, Alpha-Pinen, die Aldehyde C7 bis C12, Nerylacetat, Linalylacetat, Butylhydroxytoluol und Salicylsäurebenzylester, ferner natürliche ölige Essenzen, wie Harzöl, sowie Mischungen dieser Flüssigkeiten.

Vorzugsweise werden die aktiven Agentien bei der Herstellung der vernetzten Polymeren durch Polymerisation oder Kondensation den Ausgangsmaterialien zugesetzt. Man kann auch das vernetzte Polymere mit den aktiven Agentien tränken und damit anquellen. Das aktive Agens sollte in der schwammartigen Masse in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere von 40 bis 80 Gew.-% enthalten sein.

Auch hier kann die schwammartige Masse Zusatzstoffe enthalten, z. B. Wasser, Flammschutzmittel, wie Zucker, Azodicarbonamid und Bromverbindungen, ferner Sägemehl oder andere Pulver zur Verhinderung des Verbackens, Lösungsmittel, z. B. Alkohole, sowie Sublimationshilfsmittel, welche die Freisetzung des aktiven Agens beschleunigen.

Eine typische Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien bei der Herstellung der schwammartigen Masse sieht folgendermaßen aus:

maleinisierte Polymere:	14 - 30 Gew.-%
Vernetzer:	0,2 - 5 Gew.-%
Wasser:	0 - 10 Gew.-%
Flammschutzmittel:	1 - 20 Gew.-%
Aktives Agens:	Rest

Wesentlich ist, dass das aktive Agens mit dem zur Anwendung kommenden vernetzten Polymeren so abgestimmt ist, dass es nur sehr langsam und während des Wirkungszeitraums gleichmäßig aus der schwammartigen Masse freigesetzt wird und seine Wirkung mindestens drei Tage, vorzugsweise mindestens eine Woche und insbesondere einen bis sechs Monate lang beibehält. Das freigesetzte aktive Agens kann mit den übelriechenden Substanzen in der Gasphase reagieren und dabei die übelriechenden Substanzen aus der Luft entfernen bzw. reduzieren. Neben eigentlichen chemischen Reaktionen, z. B. zwischen Schwefelwasserstoff oder Ammoniak und Aldehyden kann es dabei auch zu Bindungen durch elektrostatische oder van der Waals'sche Kräfte kommen, wodurch die Geruchswahrnehmbarkeit zumindest herabgesetzt wird. Weiterhin können die aktiven Agentien auch die üblen Gerüche maskieren und/oder als spezielle Parfümkomposition den üblen Geruch überdecken und eine Beduftung erzielen.

Je nach Anwendungszweck liegt die schwammartige Masse, die das aktive Agens enthält, als Krümel, Späne, Granulat, Kugeln, Würfel, Streifen oder Platten vor.

Natürlich können die beiden Ausführungsformen auch miteinander kombiniert werden.

Folgende praktische Anwendungen sind möglich:

Bei Deponien, auf denen übelriechender Müll bzw. Schlamm mit Erde abgedeckt ist. Die schwammartige Masse wird z. B. als Späne mit dem Müll vermischt, wobei 10 bis 100 g des aktiven Agens pro m² genügen.

In Tierzuchtanlagen, Ställen, Güllebehältern oder zoologischen Gärten, wobei die schwammartige Masse in Form von Blöcken, Platten, Streifen oder Krümel auf Gitter oder Netze aufgelegt wird. Diese können direkt an der Decke aufgehängt werden; vorzugsweise werden aber mehrere Gitter übereinander oder nebeneinander auf einem Gestell angeordnet. Dieses kann in einem Ventilationskasten

eingebaut werden, der im Raum oder in Eingangsluftschächten angebracht wird. In letzterem bewirkt die angesaugte Frischluft die Verdunstung der aktiven Agentien.

In geschlossenen Räumen, z. B. in Zimmern, Aufenthaltsräumen, Hallen, Küchen und Toiletten von Krankenhäusern, Altersheimen und insbesondere von Hotels und Restaurants. Dabei kann die schwammartige Masse in Form von Krümeln, Streifen, Platten oder Blöcken direkt in Klimaschächte eingebracht werden; vorzugsweise werden sie aber auf Gitter oder Netze aufgelegt. Diese können wiederum übereinander auf einem Gestell in einem Ventilationskasten eingebracht werden.

In öffentlichen Verkehrsmitteln, wie Eisenbahn-, Straßenbahn-, Untergrundbahn-Waggons, Bussen, sowie See- und Luftfahrzeugen. Auch hier kann die schwammartige Masse in Form von Krümeln, Streifen, Platten oder Blöcken auf Netze oder Gitter aufgelegt und diese übereinander in einem Gestell angeordnet werden, das in den Luftschacht des Verkehrsmittels eingebracht wird.

In Untergrundbahnstationen, wo die schwammartige Masse z. B. an der Kante zwischen Bahnsteig und dem Schienenbereich angebracht werden kann.

In Industrieanlagen, wobei die schwammartige Masse in Abluftkaminen bzw. in Lufteingangsöffnungen oder in die Einblasvorrichtung für Prozessluft angebracht sind. Wo mit starker Verschmutzung zu rechnen ist (z. B. bei Vulkanisationsanlagen) oder wo Abluft mit hoher Temperatur eintritt, welche die Polymermatrix schädigen könnte, kann das aktive Agens in den Raum hinein eingeblasen oder aus einem seitlich angebrachten Einsatz durch Unterdruck eingesaugt werden, wo es sich mit der Abluft vermischen und mit den übelriechenden Substanzen reagieren kann.

Auch dort, wo eine Zwangslüftung nicht erfolgt, kann die schwammartige Masse in separat montierbare, speziell gefertigte Ventilatoren eingesetzt werden, die dann für eine gleichmäßige Verteilung der austretenden Agentien sorgen.

Beispiel 1

In einem geschlossenen Gefäß wurden bei Raumtemperatur 4 g Poly(propylenoxid)(ethylenoxid)monomethacrylat mit 0,5 g Polyethylenglykol-400-Dimethacrylat vermischt und 100 Mikroliter 30%-iges Wasserstoffperoxid wurden injiziert. Die Mischung wurde 30 min. lang in einem Ultraschallbad evakuiert. Dann wurde die Mischung in ein offenes, flaches Gefäß geleert und dort bei 10° C 5 min. lang mit UV-Licht (290 bis 400 nm, 40 mW/cm²) in einem Abstand von 5 cm bestrahlt. Durch einstündiges Tränken mit einem flüssigen Agens (Salicylsäurebenzylester) wurde eine schwammartige Masse hergestellt, die zum Reduzieren von übelriechenden Substanzen in der Luft verwendet wurde.

Beispiel 2

10 g maleinisiertes Polybutadien (Umsetzungsprodukt aus flüssigem Polybutadien mit Maleinsäureanhydrid - LITHENE der Fa. Revertex) wurden bei 50° C mit 40 g Dipropylenglykol vermischt (Mischung A). 3 g Polyoxypropylendiamin (MG 400) wurden bei Raumtemperatur mit 45 g Dipropylenglykol vermischt (Mischung B). Die Mischungen A und B wurden in einem flachen Gefäß bei 40° C 15 min. lang verrührt.

Das erhaltene, schwammartig gequollene Polymere wurde wie in Beispiel 1 angewandt.

Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei in Mischung B 1,5 g Polyoxypropylentriamin (MG 400) als Vernetzer eingesetzt wurde.

Beispiel 4

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei in Mischung B 3,5 g Polyoxypropylendiamin mit MG 2000 eingesetzt wurde.

Beispiel 5

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei der Mischung vor dem Evakuieren 1 g Paraffinöl und 1 g Surfactant LRI der Fa. Wacker Chemie (eine Mischung aus 26% Polypropylenglykol, 40% Polyethylenglykol, 26% Butylethylglykol und 8% hydriertes Castoröl zugesetzt wurden. Die erhaltene Masse wurde direkt als Filter zum Entfernen von übelriechenden Substanzen eingesetzt.

Beispiel 6

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei der Mischung A+B 1 g Wasser und 1 g Surfactant LRI zugesetzt wurden. Das erhaltene, feine Poren enthaltende Polymere wurde direkt als Filter verwendet.

Beispiel 7

Beispiel 5 wurde wiederholt, wobei zusätzlich 0,5 g Silicagel (Aerosil 200 von Degussa) zugesetzt wurde. Die erhaltene Masse wurde direkt als Filter verwendet.

Beispiel 8

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei der Mischung vor dem Evakuieren 5 g Paraffinöl und 1 g Surfactant LRI zugesetzt wurden. Nach starkem Rühren (750 W bei 3000 rpm) entstanden nach 10 min. feine Tröpfchen, die auf eine Oberfläche aufgesprüht wurden, an der verunreinigte Luft vorbeiströmte und gereinigt wurde.

Beispiel 9

21 g maleinisiertes Polybutadien wurden mit 78 g einer Mischung von öligen Essenzen als aktive Agentien bei 45° C vermischt (Mischung A). 94 g des aktiven Agens und 7,5 g Polyoxypropylentriamin(MG 400) wurden vermischt (Mischung B). Die Mischungen A und B wurden zusammengerührt.

Die erhaltene schwammartige Masse wurde zu Krümeln einer mittleren Partikelgröße von 4 mm zerkleinert und in einer Menge von 80 g pro m² auf den übelriechenden Müll, der auf einer Deponie verdichtet war, aufgebracht und mit einer Erdschicht abgedeckt. Noch nach drei Monaten war der üble Geruch des Mülls von dem Geruch des aktiven Agens überdeckt.

Beispiel 10

Die schwammartige Masse von Beispiel 9 wurde in Platten von 1 cm Dicke, 15 cm Breite und 20 cm Länge geschnitten und auf ein Metallgitter aufgelegt. Mehrere Gitter wurden übereinander in einem Gestell angeordnet. Dieses Gestell wurde vor dem Lufteingangsschacht eines Schweinestalls angebracht, wo es über mehr als einen Monat hinweg seine desodorierende Wirkung entfaltete.

Beispiel 11

Das in Beispiel 10 beschriebene Gestell wurde in den Luftschacht eines Eisenbahnwaggons eingebracht, wo es über einen Monat hinweg seine desodorierende Wirkung entfaltete.

Beispiel 12

Das in Beispiel 10 beschriebene Gestell wurde vor dem Lufteintrittsschacht eines Hotelzimmers angebracht, wo es über mehr als einen Monat hinweg seine desodorierende Wirkung entfaltete.

Beispiel 13

16 g des Ethylhalbesters der Polycarbonsäure aus maleinisiertem Vinylmethylether (Gantrez SP 215 von ISP), 0,5 g Polyoxypropylendiamin und 0,5 g Polyoxypropylentriamin (Molverhältnis 1 : 1) wurden mit 70 g einer 50%-igen Lösung eines aktiven Agens (Vanillin) in Diethylenglykol bei 50 °C vermischt.

Beispiel 14

Beispiel 13 wurde wiederholt, wobei aber ein maleinisiertes Polydecadien (Gantrez XL 80 von ISP) eingesetzt wurde.

Beispiel 15

Beispiel 13 wurde wiederholt, wobei aber ein epoxidiertes Polybutadien (Poly bd 600 von Atofina) eingesetzt wurde.

Beispiel 16

Beispiel 13 wurde wiederholt, wobei aber maleinisiertes Polybutadien (Lithene von Revertex) eingesetzt wurde.

Beispiel 17

Beispiel 13 wurde wiederholt, wobei aber eine 50%-ige Lösung des Parfüms in maleinisiertem Soyabohnenöl eingesetzt wurde.

Beispiel 18

Beispiel 13 wurde wiederholt, wobei aber ein Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und Ethylen (AC 573 P von Honeywell) eingesetzt wurde.

Beispiel 19

Beispiel 16 wurde wiederholt, wobei aber als Vernetzer 1 g Polyethylenimin (Lupasol von BASF) eingesetzt wurde.

Beispiel 20

Beispiel 16 wurde wiederholt, wobei aber als Vernetzer 1 g Zinkoxid eingesetzt wurde.

Beispiel 21

Beispiel 13 wurde wiederholt, wobei aber 20 g des Umsetzungsproduktes von Fructose (von Cerestar) mit Pyromellitsäuredianhydrid (Allco PDMA von Allco), gelöst in Diethylenglykol eingesetzt wurden.

Beispiel 22

Beispiel 16 wurde wiederholt, wobei aber als Polymer ein Fructosepolymer gemäß Beispiel 21 eingesetzt wurde.

Beispiel 23

In einem 2,5 l-Reaktor wurden 100 g Stärke mit einem MG von 10.000 in 300 ml Wasser gelöst. 1 g Natriumborhydrid als Katalysator, 100 g eines Aldehyds als aktivem Agens und 20 g Surfactant LRI wurden eingerührt. Nach 2 Stunden Rühren mit 200 rpm bei Raumtemperatur wurden 30 ml Epichlorhydrin als Vernetzer unter Rühren mit 100 rpm zugefügt. Die Mischung gelierte und ergab eine schwammartige Masse. Diese wurde in Krümel zerkleinert und mit 400 mg Amyloglucosidase vermischt, welche die Stärke enzymatisch abbaut und damit die Zersetzung der schwammartigen Masse und Freisetzung des aktiven Agens beschleunigt. Die Krümel wurden mit Erde vermischt und auf eine Mülldeponie aufgetragen.

Patentansprüche

1. Verwendung eines vernetzten, hydrophile Gruppen enthaltenden Polymeren, welches mit einer Flüssigkeit angequollen ist und mit dieser zusammen eine offenzellige Schwammstruktur bildet, zum Entfernen bzw. Reduzieren oder zum Maskieren von übelriechenden Substanzen in der Luft.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Volumen der Elementarzellen in der offenzelligen Schwammstruktur im Mittel 1 bis 1000 nm³ beträgt.
3. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die offenzellige Schwammstruktur mehr als das Vierfache, vorzugsweise mehr als das Zehnfache ihres Gewichts an Flüssigkeiten und insbesondere an Gasen adsorbieren kann.
4. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das vernetzte Polymere ein Copolymerisat aus einem monofunktionellen (Meth-)Acrylat-Monomeren mit einem Molekulargewicht von 50 bis 900 und einem polyfunktionellen (Meth-)Acrylat-Monomeren als Vernetzer ist.
5. Verwendung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das monofunktionelle (Meth-)Acrylat- Monomere hydrophile HO-, -CH₂-CH₂-O-, H₂N-, -COO- oder -CONH- Gruppen enthält.
6. Verwendung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Molverhältnis zwischen mono- und polyfunktionellen Monomeren 20 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

7. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das vernetzte Polymere ein Umsetzungsprodukt aus einem maleinisierten oder epoxidierten Polymeren mit einem Molekulargewicht von mehr als 400 und einem Vernetzer, vorzugsweise einem Polyamin, ist.
8. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das vernetzte Polymere hydrophile -CHR-O- und/oder -NR-CO- Gruppen enthält.
9. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymere ein Polydiolefin ist, vorzugsweise Polybutadien oder Polydecadien.
10. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das maleinisierte Polymere ein Umsetzungsprodukt von flüssigem Polybutadien mit Maleinsäureanhydrid ist.
11. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Molverhältnis zwischen dem maleinisierten bzw. epoxidierten Polymeren und dem Polyamin 20 : 1 bis 1 : 1 beträgt.
12. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyamin Polyoxypropylendiamin oder Polyoxypropylentriamin ist.
13. Verwendung der vernetzten Polymeren nach Anspruch 1 zum Reduzieren von übelriechenden Substanzen in der Luft durch chemische Reaktion von flüssigen aktiven Agentien mit den Substanzen oder durch Maskieren der Substanzen mit den aktiven Agentien, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aktiven Agentien an dem vernetzten Polymeren adsorbiert sind und mit diesem zusammen eine schwammartige Masse bilden, und dass die aktiven Agentien aus der schwammartigen Masse langsam und gleichmäßig freige-

setzt werden und verdunsten und erst dann mit den übelriechenden Substanzen reagieren bzw. diese maskieren.

14. Verwendung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aktiven Agentien über einen Zeitraum von mindestens drei Tagen hinweg aus der schwammartigen Masse freigesetzt werden.
15. Verwendung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aktiven Agentien in der schwammartigen Masse in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-% enthalten sind.
16. Verwendung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aktiven Agentien Aldehyde, Ketone, Alkohole, Ester, Terpene oder natürliche ölige Essenzen sind.
17. Verwendung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die schwammartige Masse als Krümel, Späne, Granulat, Kugeln, Streifen oder Platten eingesetzt wird.
18. Verwendung der vernetzten Polymeren nach Anspruch 1 zum Entfernen von übelriechenden Substanzen aus der Luft, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Substanzen an einer schwammartigen Masse aus dem vernetzten Polymeren und quellenden oder oberflächenaktiven Flüssigkeiten adsorbiert werden.
19. Verwendung nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die schwammartige Masse als dünne Schicht, in Form von Honigwaben oder als Krümel, Späne, Granulat, Kugeln, Streifen oder Würfel zur Anwendung kommt.

20. Verwendung nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die schwammartige Masse zusammen mit feinverteilten oberflächenaktiven Feststoffen als Filter zur Anwendung kommt.
21. Verwendung nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** das vernetzte Polymere zusammen mit einer oberflächenaktiven Flüssigkeit in Form von feinen Teilchen mit einem Durchmesser von 0,5 bis 500 Mikron auf eine Oberfläche gesprüht wird.
22. Verwendung nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die schwammartige Masse mit einer Festsubstanz zusammen zur Anwendung kommt, die mit den übelriechenden Substanzen reagieren und diese binden kann.
23. Verwendung der schwammartigen Masse nach Anspruch 13 zum Desodorieren von Tierzuchtanlagen, Ställen und Güllebehältern, insbesondere in Schweinemastanlagen.
24. Verwendung der schwammartigen Masse nach Anspruch 13 zum Desodorieren von Gebäuderäumen, insbesondere in Hotels und Restaurants.
25. Verwendung der schwammartigen Masse nach Anspruch 13 zum Desodorieren von öffentlichen Verkehrsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
 PCT/EP 03/00641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61L9/012 A61L9/014 A61L9/04 B01D53/02 A61L9/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61L B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 07454 A (MINNESOTA MINING & MFG) 26 February 1998 (1998-02-26) the whole document	1-6, 13-25
X	WO 01 78794 A (RECKITT BENCKISER UK LTD ; SHAH SYED ASHFAQ ALI (GB)) 25 October 2001 (2001-10-25) page 3, line 10-18 page 5, line 21-24 page 8, line 9-25; claims 1,4-7	1,7-12
X	US 4 339 550 A (PALINCZAR VICTOR ET AL) 13 July 1982 (1982-07-13) column 1, line 5-12 column 1, line 64 -column 4, line 61; claims 1,3,5; example 1 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 April 2003

Date of mailing of the international search report

02/05/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Jochheim, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/00641

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 569 683 A (BOOTMAN MATTHEW W ET AL) 29 October 1996 (1996-10-29) column 1, line 25-45 column 3, line 17 -column 4, line 8; example 1	1
A	US 5 230 958 A (DABI SHMUEL) 27 July 1993 (1993-07-27) column 2, line 13-66	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/00641

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9807454	A	26-02-1998	JP 10080470 A WO 9807454 A1	31-03-1998 26-02-1998
WO 0178794	A	25-10-2001	AU 4861201 A BR 0110195 A EP 1274467 A2 WO 0178794 A2	30-10-2001 11-02-2003 15-01-2003 25-10-2001
US 4339550	A	13-07-1982	NONE	
US 5569683	A	29-10-1996	NONE	
US 5230958	A	27-07-1993	US 4992326 A AT 84225 T AU 2143088 A BR 8804401 A CA 1330936 A1 CN 1031545 A , B DE 3877281 D1 DE 3877281 T2 EP 0304952 A2 ES 2053649 T3 GR 88100555 A , B IE 61194 B1 IN 171312 A1 JP 1083264 A JP 2868522 B2 NZ 225846 A PH 26761 A ZA 8806375 A	12-02-1991 15-01-1993 02-03-1989 28-03-1989 26-07-1994 08-03-1989 18-02-1993 22-07-1993 01-03-1989 01-08-1994 25-05-1989 19-10-1994 19-09-1992 29-03-1989 10-03-1999 26-09-1990 28-09-1992 25-04-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00641

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61L9/012 A61L9/014 A61L9/04 B01D53/02 A61L9/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61L B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 07454 A (MINNESOTA MINING & MFG) 26. Februar 1998 (1998-02-26) das ganze Dokument ---	1-6, 13-25
X	WO 01 78794 A (RECKITT BENCKISER UK LTD ;SHAH SYED ASHFAQ ALI (GB)) 25. Oktober 2001 (2001-10-25) Seite 3, Zeile 10-18 Seite 5, Zeile 21-24 Seite 8, Zeile 9-25; Ansprüche 1,4-7 ---	1,7-12
X	US 4 339 550 A (PALINCZAR VICTOR ET AL) 13. Juli 1982 (1982-07-13) Spalte 1, Zeile 5-12 Spalte 1, Zeile 64 -Spalte 4, Zeile 61; Ansprüche 1,3,5; Beispiel 1 --- -/-	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. April 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/05/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Jochheim, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/00641

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 569 683 A (BOOTMAN MATTHEW W ET AL) 29. Oktober 1996 (1996-10-29) Spalte 1, Zeile 25-45 Spalte 3, Zeile 17 -Spalte 4, Zeile 8; Beispiel 1.	1
A	US 5 230 958 A (DABI SHMUEL) 27. Juli 1993 (1993-07-27) Spalte 2, Zeile 13-66	1-25

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

Internationale Identifizierung

PCT/EP 03/00641

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9807454 A	26-02-1998	JP 10080470 A WO 9807454 A1	31-03-1998 26-02-1998
WO 0178794 A	25-10-2001	AU 4861201 A BR 0110195 A EP 1274467 A2 WO 0178794 A2	30-10-2001 11-02-2003 15-01-2003 25-10-2001
US 4339550 A	13-07-1982	KEINE	
US 5569683 A	29-10-1996	KEINE	
US 5230958 A	27-07-1993	US 4992326 A AT 84225 T AU 2143088 A BR 8804401 A CA 1330936 A1 CN 1031545 A ,B DE 3877281 D1 DE 3877281 T2 EP 0304952 A2 ES 2053649 T3 GR 88100555 A ,B IE 61194 B1 IN 171312 A1 JP 1083264 A JP 2868522 B2 NZ 225846 A PH 26761 A ZA 8806375 A	12-02-1991 15-01-1993 02-03-1989 28-03-1989 26-07-1994 08-03-1989 18-02-1993 22-07-1993 01-03-1989 01-08-1994 25-05-1989 19-10-1994 19-09-1992 29-03-1989 10-03-1999 26-09-1990 28-09-1992 25-04-1990